中温时效处理对 SAF2304 双相不锈钢耐蚀性影响规律的研究

武栋才 韩培德

太原理工大学材料科学与工程学院 新材料界面科学与工程教育部重点实验室,太原,030024

摘要：采用金相显微镜(OM)、动电位极化曲线和电化学阻抗谱对不同温度（600~800℃）时效处理 2h 和 700℃时效处理不同时间（15min~5h）SAF2304 双相不锈钢的显微组织和耐蚀性进行研究。结果表明：1050℃固溶 1h 试样，经 600，650，700，750 和 800℃时效处理 2h 后， 随着温度的升高，700℃试样中铁素体 α 相和奥氏体 γ 相相界处析出相最多，对应的耐蚀能力最差，表明 700℃是 SAF2304 析出相析出敏感温度，之后温度继续升高至 800℃，析出相明显减少，耐蚀性能增强。700℃时效处理 15min，0.5，1，2，3，4 和 5h 的试样，随着时效时间的增加析出相越来越多，钝化膜越来越不均匀不致密，耐蚀性能越来越差。

关键词：2304 双相不锈钢;析出相;时效处理;耐蚀性;敏感温度

Effects of Moderate Temperature Aging Treatment on Corrosion Resistance of SAF2304 Duplex Stainless Steel

WU Dongcai* , HAN Peide

Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials,College of Materials Science and Engineering，Taiyuan University of Technology, Taiyan 030024, China

Abstract： The microstructure and corrosion resistance of SAF2304 duplex stainless steel after aging treatment at 600℃,650℃,700℃,750℃,800℃ for 2h and at 700℃ for 15min,0.5h,1h,2h，3h,4h,5h were characterized by means of optical microscopy (OM), potentiodynamic polarization experiments and electrochemical impedance spectroscopy (EIS).The results of solid solution treatment of 2304 duplex stainless steel at 1050℃ for 1h and aging treatment at 600℃,650℃，700℃,750℃,800℃ for 2h showed that, with the increasing aging temperature, amounts of the secondary phases precipitated at the ferrite/austenite interfaces and reached the maximum value at 700℃sharply, so the samples suffered the severest corrosion, That meant 700℃ was the sensitive temperature to the precipitated phases of the SAF2304 duplex stainless steel. When the aging temperature increased to 800℃,the precipitated phases were rarely observed, and the corrosion resistance was enhanced.The results of aging treatment at 700℃ for 15min,0.5h,1h,2h，3h,4h,5h indicated that with time increased, more and more precipitated phases were observed, the passivation film became more and more uneven and less and less dense, the corrosion resistance became worse and worse.

Keywords：duplex stainless steel 2304; precipitated phase; aging treatment;corrosion resistance; sensitive temperature

基金项目：国家自然科学基金项目(51371123)，高等学校博士学科重点博导基金项目(2013140211003) 和山西省自然科学基金项目(2014011002) 资助

作者简介：武栋才，男，1985 年生，硕士生

Tel：13293911003 Email：trees2004@126.com

通讯作者：韩培德 Email:hanpeide@126.com ,研究方向为金属微观结构与性能、计算材料学

1.前言

双相不锈钢（DSS）具有较高的强度，较好的抗应力腐蚀和点蚀的能力，在石油化工和海洋工程等领域推广很快[1]。双相不锈钢与铁素体不锈钢相比，其韧性高、耐晶间腐蚀能力及焊接性能好，而且具有铁素体钢导热系数高、膨胀系数小的优点[2]。与奥氏体不锈钢相比，其具有比304L和316L更高的屈服强度和更好的耐点蚀的性能，成本却更加低廉[3, 4]。近年来，双相不锈钢的发展呈现出两种趋势：一是充分发挥资源节约的优势，减少Ni，Mo等的使用，发展SAF2304、LDX2101等节镍型双相不锈钢；二是提高钢种合金元素含量，发展2507、2906等超级双相不锈钢，获得更高强度和耐蚀性能，以满足特殊条件和环境的应用[5]。

双相不锈钢的固溶组织中铁素体相与奥氏体相约各占一半。由于双相不锈钢中存在大量的相界和晶界，合金元素在两相中分布不均匀，特别是在热加工和焊接过程中，由于冷却速度难以控制，经常出现σ相，氮化物及碳化物等中间相析出现象[6, 7]。析出相的出现会严重影响到材料的抗蚀能力和力学性能，尤其是耐点蚀性能和耐晶间腐蚀性能，而点蚀和晶间腐蚀是材料应力腐蚀开裂的主要诱导因素[8, 9]，因此，如何避免中间相的析出是不锈钢热点研究的问题 [10-13]。

近年来对双相不锈钢的耐蚀性研究主要集中在 Fe-Cr-Ni 型的 2205 和 2507，及 Fe-Cr-Mn 型的 2101 节镍双相不锈钢，对于 SAF2304 相关方面的研究还比较少。Evangelista 等[14]研究了 2304 和 2205 两种节约型双相不锈钢在 1000~1200℃温度范围内的高温使用性能；Straffelini 等[15]研究了在 550~850℃温度范围内不同温度和不同时效处理时间下 2304 和 2101 两种节约型双相不锈钢的机械性能；Zhang 等[16]研究了不同固溶处理温度对 2304 双相不锈钢的微观结构演变及耐蚀性能的影响规律；文献[17]用恒电位沉积法在 2304 双相不锈钢基板上制备了纳米结构 MnO_2 薄膜，并对其进行了表征和性能测试；文献[18]比对了 SAF2304 和 304L 在 Cl^-环境下的耐蚀能力。

本文对SAF2304双相不锈钢在1050℃进行固溶处理后，对试样在600~800℃温度范围内的析出相规律做了初步的研究。确定了SAF2304二次相析出的鼻尖敏感温度及热处理过程中应当避开的温度区间及时间。

2 实验方法

实验样品为 SAF2304 双相不锈钢，用线切割方法加工成 12mm×12mm×5mm，其合金成分为（质量分数，wt%），C 0.018，Si 0.45，Mn 1.48，P 0.040，S 0.040，Cr 22.90，Ni 4.00，Mo 0.30，Fe 余量。试样经 1050℃固溶，固溶时间为 1h，然后水淬处理。将固溶处理后的样品分为两组，对第一组试样在 600，650，700，750 和 800℃进行时效处理 2h，然后水淬处理；对第二组试样在 700℃时效处理 15min，0.5，1，2，3，4 和 5h，然后水淬处理。两组试样均用 60#~1200#砂纸逐级打磨，最终的试样经金相抛光机抛光，用腐蚀剂腐蚀后，显微观察金相组织。腐蚀剂为 0.3g $K_2S_2O_5$，20ml HCl(浓)和 80ml 水的混合溶液。

电化学实验采用 CS350 型电化学工作站测量系统，操作软件为 Corrtest 软件，工作电极为 SAF2304 节镍双相不锈钢试样，其有效工作面积为 1cm^2，辅助电极为铂电极，参比电极为 232 型饱和甘汞电极(SCE)，测试溶液为质量分数 3.5%NaCl 溶液（模拟海水浓度），温度为室温，扫描从-300mV（相对开路）开始向阳极方向扫描，扫描速率为 0.5mV/s，当腐蚀电流密度骤然上升，并超过 100μA/cm2 后，再持续扫描 1min 即停止实验。实验前试样先在溶液中进行 0.5h 开路电位测试，使试样达到稳态，即电位浮动不超过 10mV 再测试。

电化学阻抗谱测试在室温环境下进行，施加幅值为 10mV 的正弦电位，频率扫描范围为 100kHz~10mHz。测试溶液为质量分数 3.5%NaCl 溶液（模拟海水浓度），对采集的阻抗数据用 Zview 分析软件进行电化学等效电路参数拟合分析。实验开始前试样先在溶液中进行 0.5h 开路电位测试，使试样达到稳态，即电位浮动不超过 10mV 再测试。

3. 结果与讨论

3. 1 不同时效处理温度对析出物的影响规律

通过光学显微观察可以发现，如图1所示，在1050℃固溶状态下，相界清晰可见，观察不到析出物，金相组织中的基体铁素体α相和条状或岛状的奥氏体相γ相的比例约为1：1；在600和650℃时效处理2h的金相组织中，析出相很少，几乎观察不到；随着温度的升高，在700和750℃时效处理2h的金相组织中，能清楚的观察到析出相，析出相以团聚状态沿着α相和γ相的相界分布。但是在γ相内并未发现析出相。前期的研究结果表明，铁素体α相和奥氏体γ相相界的粒状析出相主要为Cr_2N[19~22]。随着温度进一步提升，当时效温度逐渐升高至800℃时，金相组织中很少观察到析出相。需要强调的是，由晶相组织可以看出，700℃时效后的试样中析出相的析出量达到最大值。

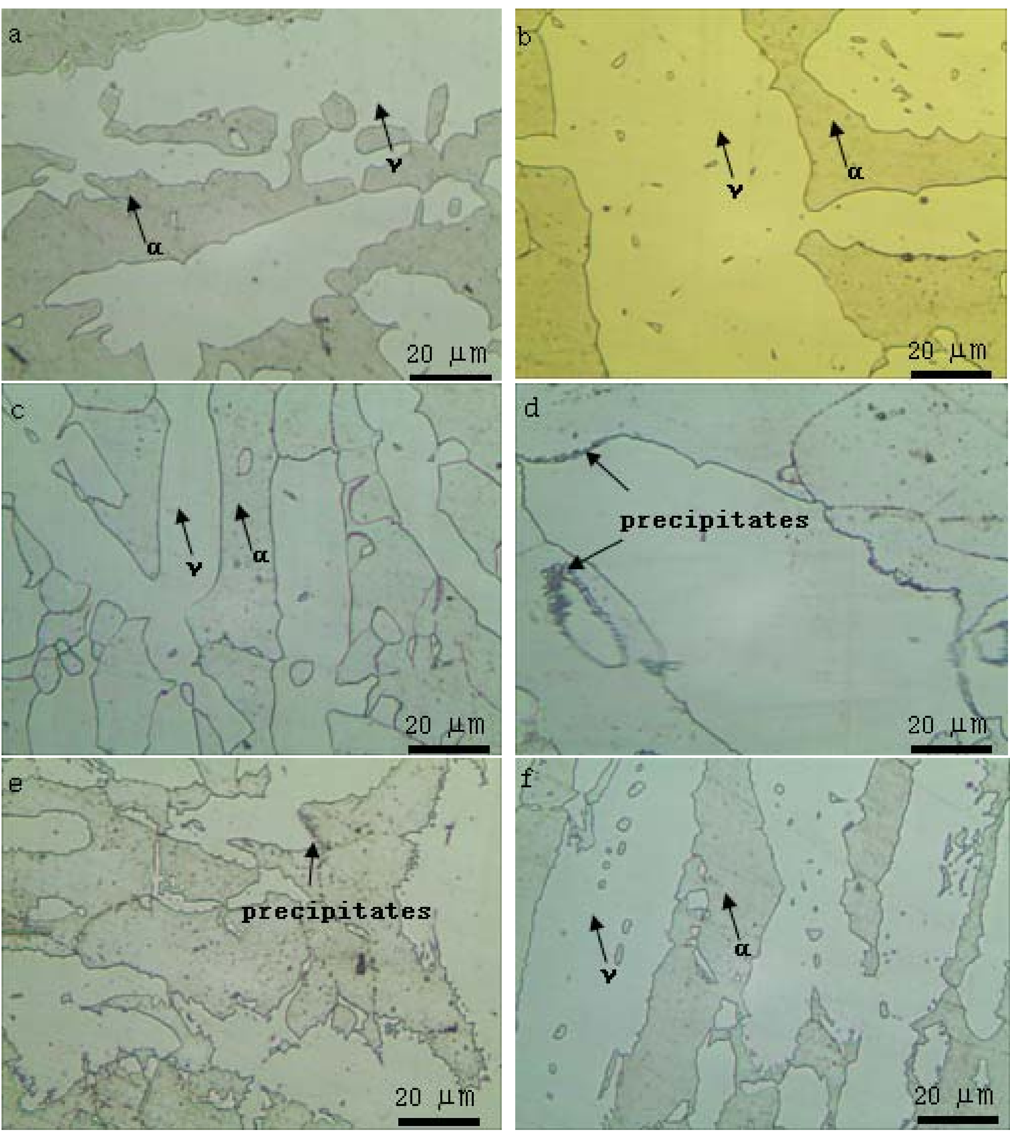


图 1：1050℃固溶处理 1h 及不同温度时效处理 2h 后样品的 OM 相

Fig.1 OM imagers of the solid solution treated specimen at 1050℃ for 1h(a) and specimens annealed after solid solution treated at 600℃/ 2h(b)，650℃/ 2h(c)，700℃/ 2h(d)， 750℃/ 2h(e) 和 800℃/ 2h(f)

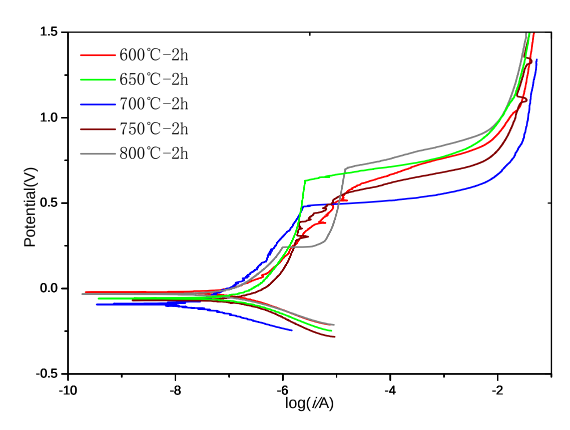


图 2：SAF2304 在 3.5 %NaCl 溶液中不同时效温度保温后试样的极化曲线

Fig. 2　Anodic polarization curves of SAF2304 with different aging temperatures in 3.5% sodium chloride solution

图 2 为在 3.5 %NaCl 溶液中 SAF2304 在不同时效温度保温 2h 后试样的动电位扫描极化曲线。由图可知，不同时效温度下均存在钝化区。钝化膜可以较好的保护材料免遭腐蚀。随着电压持续向阳极方向扫描，腐蚀电流会急剧上升，并逐步增大，表明在试样表面发生稳态点蚀。

中温时效处理后，试样的耐蚀能力随着温度升高而下降，当时效温度为 700℃时，试样的耐蚀能力最差；之后随着温度进一步升高，试样的耐蚀能力随温度升高反而升高。这表明，在中温时效条件下，析出了大量的析出相 Cr_2N[21, 22]，Cr_2N 中富含有 Cr，造成其周围出现贫 Cr 区，因此，Cr_2N 周围的钝化膜相对薄弱，受到 Cl^-浸蚀后破裂或溶解但无法快速修复，点蚀优先在这些区域形成 [23]，从而使得试样整体点蚀抗力下降。在 700℃时效处理条件下试样析出相含量达到最大，此时 SAF2304 双相不锈钢最容易发生点蚀。此后，随着时效温度的升高，析出相明显减少，试样的耐蚀能力增强。这与金相组织观察得到的析出相规律一致。

可见，不同温度时效处理后SAF2304试样的耐蚀性能依赖于微观组织的变化，时效后析出相含量越多，材料的腐蚀倾向越大。通过上述实验可以看出，析出相位置具有最差的耐蚀能力，铁素体α相耐蚀性较差，奥氏体γ相的耐蚀性较好。

3. 2 不同时效处理时间对析出物的影响规律

图3为700℃不同时间时效处理后样品的OM像，可以看出，1050℃固溶处理后的试样经700℃15min时效处理，在α相和γ相的相界处，开始出现析出相；700℃0.5h时效处理后，析出相能较清晰的观察到；在700℃5h时效处理后，能观察到大量的析出相；通过金相组织观察可以发现，随着时间的延长，析出相呈现出逐渐增加的规律。值得注意的是，在析出物的周围分布着颜色较明亮的小区域，与奥氏体相接近，这些区域为二次奥氏体相[24]。

Ramirez等[24]系统研究了双相不锈钢UNS S32304、UNS S32205、S32550、S32750和S32760中氮化物的析出过程。通过组织观察和理论分析，提出了Cr_2N析出过程伴随着二次奥氏体γ_2的形成，即满足$\alpha \rightarrow Cr_2N+\gamma_2$。随着时效时间的延长，$Cr_2N$析出相越来越多，研究显示，$Cr_2N$是点蚀形核并发展的场所 [23]，因此，试样的耐蚀性能随着时效时间的延长逐渐变弱。

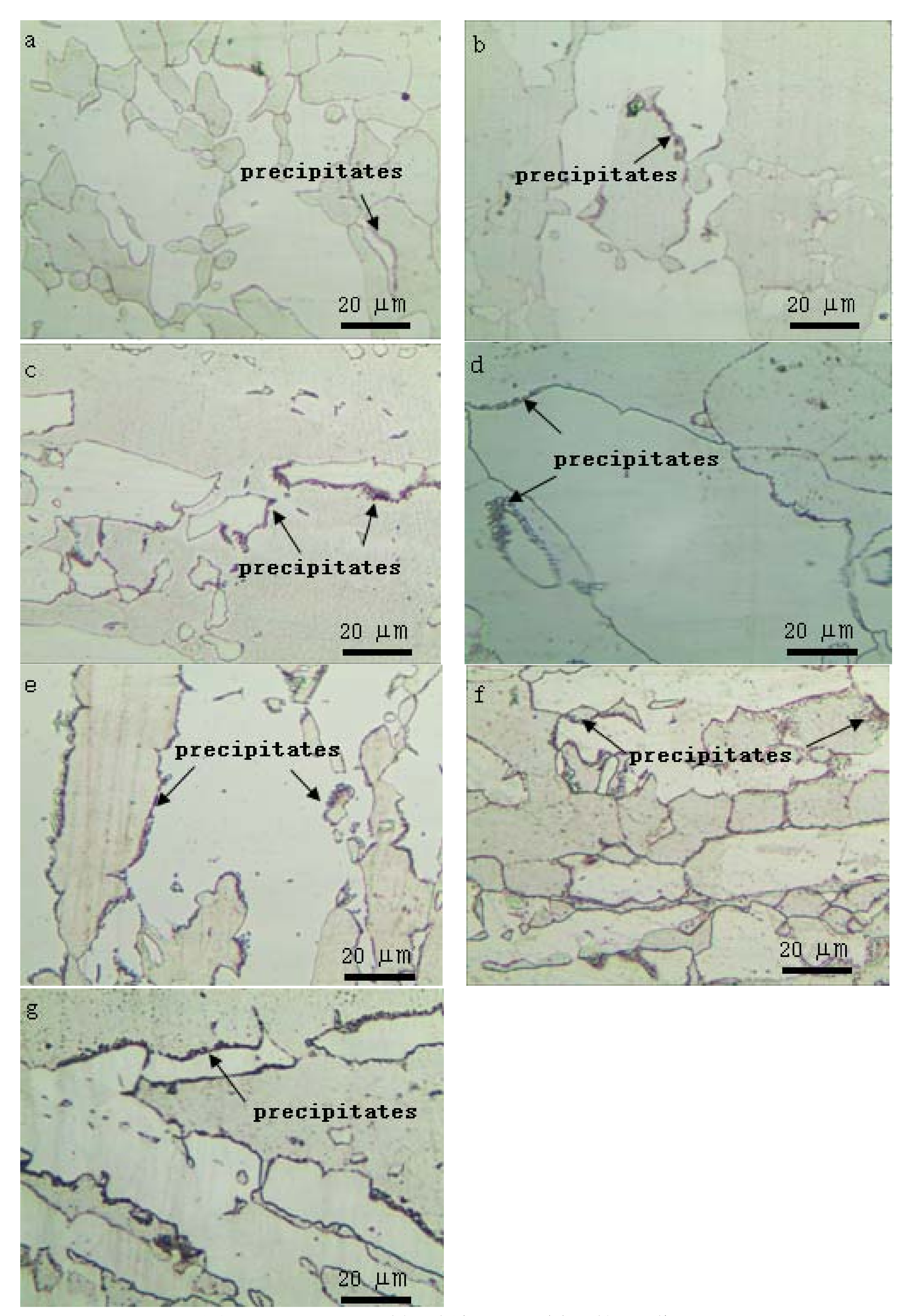


图 3：700℃不同时间时效处理后样品的 OM 像

Fig.3 OM imagers of the annealed specimens after solid solution treated at 15min(a)，0.5h(b)，1h(c)，2h(d)，3h(e)， 4h(f) 和 5h(g)

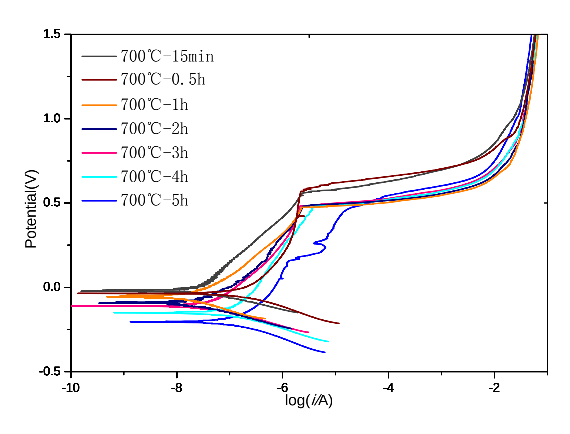


图 4：SAF2304 在 3.5 %NaCl 溶液中 700℃不同时效时间保温后试样的极化曲线

Fig. 4 Anodic polarization curves of SAF2304 with different aging times at 700℃ in 3.5% sodium chloride solution

图 4 为 SAF2304 在不同时效时间保温后的动电位扫描极化曲线。在 700℃15min 时效处理下，试样表现出较好的耐蚀性能；之后随着时效处理时间的延长，试样的耐蚀能力逐渐变弱；当时效时长达到 5h 时，试样的耐蚀能力明显下降。总之，在 700℃，随着时效处理时间的延长，试样的耐蚀能力呈现出逐渐变弱的规律，这与金相组织观察得到的结论一致。

上述现象产生的原因是：在700℃15min时效处理下，试样开始出现析出相，析出相导致周围形成贫Cr区，即二次奥氏体γ_2；由于γ_2中Cr含量比铁素体α相和奥氏体γ相更低，导致点蚀在此区域形成；随着时效处理时间的延长，析出相含量越来越多，试样表面发生了稳态点蚀；当时效处理时长达到5h时，Cr_2N及二次奥氏体γ_2大量的析出，试样的腐蚀成为二次奥氏体γ_2的选择性腐蚀[25]。综上所述，析出相的含量对于点蚀的形核及长大起了关键性作用，并对试样的耐蚀性能产生了显著的影响。

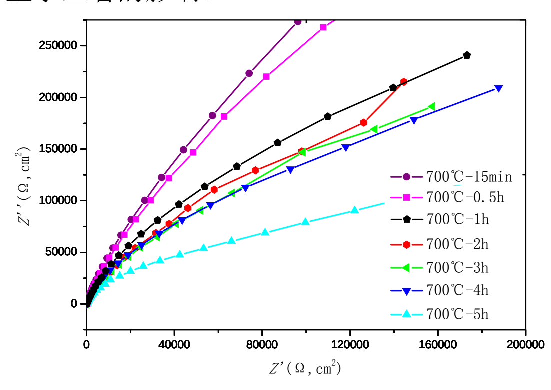


图 5. SAF2304 在 700℃不同时效时间保温后的阻抗谱图

Fig. 5 Electrochemical impedance spectroscopy curves of SAF2304 with different aging times at 700℃ in 3.5% sodium chloride solution

图 5 是 SAF2304 在 700℃不同时效时间保温后的阻抗谱图。试样在 700℃15min~5h 时效处理后对应的阻抗谱曲线表明，15min 时效处理时长下电化学腐蚀时，试样表面形成的钝化膜最为致密，即耐蚀性最好；5h 时效处理时长下，试样的耐蚀性最差。这一结果和图 4 中的极化曲线相对应；而其他时效时长所对应的阻抗谱曲线来看，钝化膜的致密性处于 15min 和 5h 之间，即耐蚀性处于两者之间，这一结果也与图 4 中变化趋势一致。

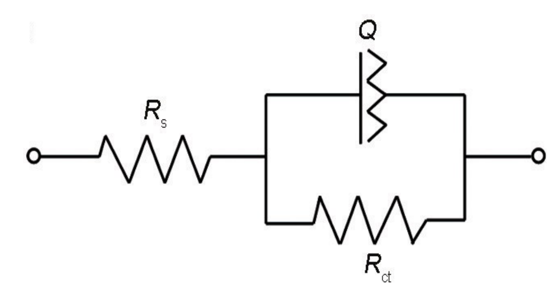


图 6. SAF2304 在 700℃不同时效时间保温后的阻抗谱等效电路

Fig.6 Equivalent circuit diagram from electrochemical impedance spectroscopy curves of the SAF2304 with different aging times at 700℃ in 3.5% sodium chloride solution

图6是SAF2304在700℃不同时效时间保温后的阻抗谱等效电路。其中R_S为溶液电阻，Q为常相位角元件，R_{CT}为电荷转移电阻。在阻抗谱的整个频率范围内，阻抗谱曲线为近似半圆的容抗弧，这与整个电化学过程中的电荷转移及物质传输有关。在电化学过程中，电解液中的金属原子得失电子的能力用电荷转移电阻来表征，电荷转移电阻值越大，表明原子得失电子越困难，而容抗弧半径越大表明电阻值越大，即试样耐蚀性越好。

结合图5阻抗图谱来看，时效时间从15min延长至0.5h，容抗弧半径减小，表明试样耐蚀性能变差，这与图4中极化曲线及图3中析出相规律相一致；当时效时间延长至1h，容抗弧半径继续减小，其程度比15min和0.5h更大，这与图3中1h时析出相开始大量出现有关，也与图4中极化曲线相对应；当时效时间延长至5h，容抗弧半径继续减小，并在5h程度最大，这与图3中5h析出相大量析出有关，也与图4中极化曲线相对应。综上所述，阻抗图谱，电化学极化曲线和金相组织观察所得的结论是一致的。

4. 结论

（1）SAF2304 双相不锈钢，经 1050℃固溶 1h，并经 600，650，700，750 和 800℃时效处理 2h 后，700℃和 750℃试样中析出相明显增多，尤以 700℃试样中 α/γ 相界处析出相最多，表明 700℃是 SAF2304 析出相的敏感析出温度，即对应于析出时间最短的温度。

（2）固溶态 SAF2304 双相不锈钢在 700℃时效处理后试样耐蚀性能弱于其他时效温度，且在 15min~5h 范围内，时效时间越长，其耐蚀能力最差，析出相与基体形成的界面往往是点蚀形成的位置，这一现象与时效过程中析出相相关联，即析出相越多耐蚀性越差。

参考文献

[1] Oredsson J, Ernhardsson S B.Performance of high alloy austenitic and duplex stainless steels in sour gas and oil environrnents [J].Mater.Perform., 1983, 22(1): 35

[2] Sun W S. Progress in duplex stainless steel and its application in industry[J].Ord. Mater.Sci.Eng.2001,24(4):49
孙文山．双相不锈钢的进展及其在工业中的应用[J]．兵器材料科学与工程．2001，24(4)：49

[3] Gao W,Luo J M, Yang J J et al. Research progress and application of double phase stainless steel[J]. Ord. Mater.Sci.Eng. 2005,28(3):61
高姓, 罗建民, 杨建君等. 双相不锈钢的研究进展及其应用[J]. 兵器材料科学与工程, 2005,28(3):61

[4] Yao L. The effect and action mechanism of A1 element on microstructure and properties of 17-7PH、2205 stainless steel [D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology. 2013
姚亮. A1元素对17-7PH、2205不锈钢组织、性能的影响及作用机制[D]. 兰州：兰州理工大学硕士论文. 2013

[5] Alvarez-Armas I. Duplex stainless steels:brief history and some recent alloys[J].Recent patents on Mechanical Engineering,2008.1:51

[6] Bin Y H,Li P F,Li Z Z et al. Precipitation behaviour of σ-phase and its effects on impact toughness of duplex stainless steel[J].Hot Working Technol., 2013,42(8):155
宾远红, 李培芬, 李志铮等. 双相不锈钢σ相析出行为及对冲击性能的影响[J].热加工工艺，2013,42,(8):155

[7] Wang Y S,Li H F,Wang J et al. Effects of Aging on σ-phase precipitation of 2205 duplex stainless steel[J].Hot Working Technol., 2011,40(8):172
王院生, 李海丰, 王均等. 时效对2205双相不锈钢σ析出相的影响[J]. 热加工工艺, 2011,40(8):172-174
[8] Jiang Y M,Sun T, Li J, et al. Evaluation of pitting behavior on solution treated duplex stainless steel UNSS31803[J], J. Mater.Sci.Technol., 2014, 30(2):179
[9] Jeon S H, Kim H J, Park Y S. Effects of inclusions on the precipitation of chi phases and intergranular [J], Corros.Sci., 2014, 87:1
[10] Miao L D, Zhang Y, Wang G D et al. Qualitative and quantitative analysis of precipitate phases for 750 ℃ aged 2205 duplex stainless steel[J]. Metall.l Analy.,2010,30(9):6
缪乐德, 张毅, 王国栋等. 对750℃不同热处理时间2205双相不锈钢析出相的定性定量分析[J]. 冶金分析,2010,30(9):6
[11] Liu J,Li R, Fan G W et al. Pitting corrosion behavior of simulated heat affected zone in SAF2507 super duplex stainless steel[J].Trans.Mater. Heat Treatment,2015,36(10):77
刘洁, 李睿, 范光伟等. 超级双相不锈钢SAF2507焊接热模拟组织的耐点蚀性[J].材料热处理学报,2015,36(10):77
[12] Liu X,Ma L F,Li Y G et al. Effect of La and Ce on corrosion resistance of duplex stainless steel[J]. Trans. Mater. Heat Treatment,2016,37(1):112
刘晓, 马利飞, 李运刚等. 稀土镧和铈对双相不锈钢耐腐蚀性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2016,37(1):112
[13] Luo S J, Zheng X X et al. Effects of sensitizing treatment on microstructure and mechanical properties of 2205 duplex stainless steel[J].J.Mater. Eng.,2011,(5):76
雒设计, 郑新侠. 敏化处理对2205双相不锈钢组织与力学性能的影响[J]. 材料工程,2011,(5):76.
[14] Evangelista E，Mcqueen H J． Hot workability of 2304 and 2205 duplex stainless steels[J]． Canadian Metallurgical Quarterly，2004。43(3)：339
[15] Straffelini G，Baldo S. Effect of aging on the fracture behavior of lean duplex stainless steel[J]. Metallurgical and Materials Transactions a—Physical Metallurgy and Materials Science． 2009，40A(1 1)：2616．
[16] Zhang Z, Han D, Jiang Y, et al.Microstructural evolution and pitting resistance of annealed lean duplex stainless steel UNS S32304 [J].Nucl. Eng. Des. 2012,243:56
[17]Li Z, Xu J L, Li X Y et al. Preparation of manganese dioxide for electrodes of supercapacitors based on duplex stainless steel [J].Acta Phys.-Chim. Sin.,2011,27(6): 1424
李钊, 徐菊良, 李旭晏等. 基于双相不锈钢制备超级电容器电极材料MnO_2[J].物理化学学报,2011,27(6): 1424
[18] Wang C Q, Ding Y, Ma L Q et al. Corrosion resisting action of 304 and 2304 stainless steel in chloride medium[J].Pressure Vessel Technol.,2007,24(5):1
王常青, 丁毅, 马立群等. 304和2304不锈钢在Cl-介质中的耐蚀行为[J].压力容器,2007,24(5):1
[19] Li X L,Cai Q W, Zhao Y T et al. Effect of Ti and Ti-V microalloyed on precipitation behaviors, microstructure and properties of low carbon bainitic steel[J] . J. Mater. Eng., 2015,43(6):52
李晓林, 蔡庆伍, 赵运堂等. Ti和Ti-V微合金化低碳贝氏体钢组织性能及析出行为的研究[J]. 材料工程, 2015,43(6):52
[20] Wu J,Zhang H H. Formation and growth rules of participate in niobium micro-alloyed steel[J]. Heat Treat. Met.,2011，36(4)：4
吴静，张恒华．铌微合金钢析出相的形成与长大规律[J]．金属热处理，2011，36(4)：4
[21] Han D, Jiang Y M, Deng B et al. Effect of aging time on electrochemical corrosion behavior of 2101 duplex stainless steel[J].Acta Metall.Sin., 2009,45(8):919

韩冬, 蒋益明, 邓博等. 时效时间对2101双相不锈钢电化学腐蚀行为的影响[J]. 金属学报, 2009,45(8):919

[22] Fang Y L, Liu Z Y, Wang G D et al. Effect of Isothermal Aging on Precipitation Behavior of Lean Duplex Stainless Steel 2101[J]. J. Iron Steel Res.,2010,22(6): 21
方铁琉, 刘振宇, 王国栋等. 等温时效对节约型双相不锈钢2101析出行为的影响[J]. 钢铁研究学报,2010,22(6): 21

[23] Liou H Y，Hsieh R I，Tsai W T． Microstructure and pitting corrosion in simulated heat affected zones of duplex stainless steels[J]． Mater. Chem.Phys.，2002，74(1)：33

[24] Ramirez A J，Lippold J C，Brandi S D．The relationship between chromium nitride and secondary austenite precipitation in duplex stainless steels[J]． Metall.Mater.Trans.，2003，4A(8)：1575-1597．

[25] Bhattacharya A，Singh P M． Role of microstructure on the corrosion susceptibility of UNSS32101 duplex stainless steel[J]． Corrosion，2008，64(6)：532